

EJ V

PCT/JP 99/01954

09/673194

本 国 特 許 庁

13.04.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 8 年 4 月 1 5 日

REC'D 31 MAY 1999

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 1 0 4 4 1 7 号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

御国色素株式会社

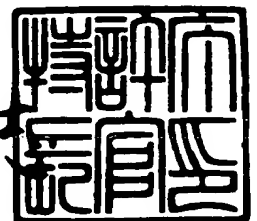
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1 9 9 9 年 5 月 1 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 3 0 7 7 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-10738

【提出日】 平成10年 4月15日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 C08J 3/03

【発明の名称】 水性顔料分散液およびその製法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内

【氏名】 和木 稔

【特許出願人】

【識別番号】 591064508

【氏名又は名称】 御国色素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特平 10-104417

【包括委任状番号】 9203636

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性顔料分散液およびその製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させてなる分散液であって、顔料とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（顔料／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が 10／10～10／1 であり、顔料を分散させたのちにカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が架橋し、架橋カルボキシル基含有熱可塑性樹脂が顔料に強固に吸着してなる水性顔料分散液。

【請求項 2】 水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が数平均分子量 2000～20000 および酸価 30～300 を有するものである請求項 1 記載の水性顔料分散液。

【請求項 3】 水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂がアクリル系樹脂である請求項 1 記載の水性顔料分散液。

【請求項 4】 分散した顔料の平均粒子径が 200 nm 以下であり、その遠心処理前の吸光度と 8000 回転／5 分および 10000 G の条件での遠心処理後の上澄液の吸光度とから式（I）：

【数 1】

$$\text{沈降度合} = \frac{\text{遠心処理後の上澄液の吸光度}}{\text{遠心処理前の吸光度}} \times 100 \quad (\text{I})$$

（式中、吸光度は顔料分量 1 g にイオン交換水 5 リットルの割合で希釈した希釈液のトップピーク測定値を示す）に基づいて求めた沈降度合が 100 以下である請求項 1 記載の水性顔料分散液。

【請求項 5】 顔料と水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂とを予備分散させ、混合物を調製する工程、
前記混合物を分散機にて処理し、カルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させて分散液を調製する工程、
前記分散液の pH を 7.5 以下に調整する工程、

前記分散液中のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を架橋させ、架橋カルボキシル基含有熱可塑性樹脂を顔料に強固に吸着させる工程および顔料および該顔料に強固に吸着している架橋カルボキシル基含有熱可塑性樹脂を含む分散液のpHをアルカリ側に調整する工程からなることを特徴とする請求項1記載の水性顔料分散液の製法。

【請求項6】 水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を予備分散前にまたは予備分散後ないし混合物の分散機にての処理前までに、水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を沸点90℃以下の有機アミンで中和する請求項5記載の水性顔料分散液の製法。

【請求項7】 沸点90℃以下の有機アミンを除去するかまたは酸性物質で処理して分散液のpHを7.5以下に調整する請求項6記載の水性顔料分散液の製法。

【請求項8】 分散液中のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂をポリカルボジイミド系水溶性ポリマー、オキサゾリン系水溶性ポリマーおよびポリエチレンイミン系水溶性ポリマーから選ばれた架橋剤にて架橋させ、該架橋剤とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（架橋剤／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が1／100～50／100である請求項5記載の水性顔料分散液の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性顔料分散液およびその製法に関する。さらに詳しくは、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定性にもすぐれ、たとえば塗料、紙コーティング、捺染、筆記具用インキ、印刷インキ、カラーフィルタなどに好適に使用しうる水性顔料分散液および該水性顔料分散液を容易に製造しうる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、塗料、印刷インキ、筆記具用インキなどの用途に顔料が用いられてい

るが、元来より、溶剤系のものが主流であった。ところが、使用されている溶剤が人体に悪影響を及ぼすおそれがあることや省資源および公害対策の点で、最近では溶剤系から水系へと移行されつつある。しかしながら、これら塗料やインキの分野では、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性などの諸物性が要求されているが、水系のもののばあいには、これらの物性に関してかなりの問題が発生している。

【0003】

たとえば塗料分野において、顔料の分散剤として界面活性剤を使用したばあいには、塗料化した際の耐水性などの塗膜性能がかなりわるくなるため、一般には、アルカリ中和型の水溶性樹脂が分散剤として使用されてきた。しかしながら、前記水溶性樹脂を用いたとしても、耐アルカリ性や耐溶剤性などの塗膜性能は溶剤系のものと比較して見劣りするものであり、性能としては満足しうるものではなかった。

【0004】

同様に、筆記具用インキも、筆記性能とともに、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性などの諸物性が要求されているが、経時安定性も含めて完全には満足されていないのが現状である。

【0005】

そこで、これらの欠点を解消するものとして、たとえばイオン性基を有する架橋樹脂粒子で顔料を分散させることによって耐溶剤性を向上させ、貯蔵中の顔料の凝集を防いだ水性塗料組成物（特開平2-22367号公報）、アニオン系架橋樹脂粒子としてポリウレタン樹脂を用いて酸性下で共沈させ、再分散させて発色や光沢を向上させた水性被覆組成物（特開平8-170039号公報）などが提案されている。しかしながら、これらはいずれも架橋樹脂を用いたものであり、かかる架橋樹脂による顔料分散では、粒子を細かくすることが困難で、経時安定性にも悪影響を与えており、十分に満足しうるものでない。

【0006】

またたとえば、顔料分散剤として特定のカルボン酸と脂肪族ポリオールおよびイソシアネートを相互作用させて用いることにより、高温度であっても印刷イン

キ塗着被覆層からの顔料の溶出を防ぐ方法（特開昭55-134635号公報）や、分散剤として親水性部分と親油性部分とを併有するポリエステルを主成分とする重合体を使用し、耐光性、耐水性、耐溶剤性および顔料の分散安定性を向上させる筆記具用水性インキの製法（特開昭60-26070号公報）などが数多く提案されている。しかしながら、これらの方法によってえられた顔料インキは、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性が完全に解決していなかったり、分散が不十分なため、経時安定性がわるく沈澱を起こしたり、さらには耐光性が劣っているなど、品質的に満足しうるところまで至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、たとえば塗料、紙コーティング、捺染、筆記具用インキ、印刷インキ、カラーフィルタなどに用いた際に、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定性にもすぐれるといった水性顔料分散液およびその容易な製法を提案することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

①水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させてなる分散液であって、顔料とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（顔料／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が10／10～10／1であり、顔料を分散させたのちにカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が架橋し、架橋カルボキシル基含有熱可塑性樹脂が顔料に強固に吸着してなる水性顔料分散液、ならびに

②顔料と水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂とを予備分散させ、混合物を調製する工程、

前記混合物を分散機にて処理し、カルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させて分散液を調製する工程、

前記分散液のpHを7.5以下に調整する工程、

前記分散液中のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を架橋させ、架橋カルボキシル基含有熱可塑性樹脂を顔料に強固に吸着させる工程および顔料および該顔料に強固に吸着している架橋カルボキシル基含有熱可塑性樹脂を含む分散液のpHをアルカリ側に調整する工程からなることを特徴とする前記水性顔料分散液の製法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の水性顔料分散液は、前記したように、水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂（以下、単に熱可塑性樹脂ともいう）で顔料を分散させた分散液で、顔料と熱可塑性樹脂との割合（顔料／熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が10／10～10／1であり、顔料を分散させたのちに熱可塑性樹脂が架橋し、架橋熱可塑性樹脂が顔料に強固に吸着したものである。

【0010】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、顔料の分散剤として作用するものであり、顔料との混和性や分散性にすぐれる。該熱可塑性樹脂は、あくまで水系での分散性能ならびに安定化における優位性という点を考慮し、水可溶性または自己乳化性を示すものである。また、該熱可塑性樹脂はカルボキシル基を有するものであるが、その数にはとくに限定がなく、さらに該カルボキシル基以外にも、たとえば水酸基、カルボニル基などの官能基を有していてもよい。

【0011】

とくに前記熱可塑性樹脂として、数平均分子量2000～20000および酸価30～300を有するものが好ましい。顔料に対してすぐれた分散能が発揮されるためには、該数平均分子量が2000以上、好ましくは2500以上であり、また20000以下、好ましくは15000以下であることが望ましい。またたとえば有機アミンでの中和を行なうばあいには、水溶化が困難で分散能が低下しないようにするためには、該酸価が30以上、好ましくは50以上であることが望ましく、最終的に水性顔料分散液が呈する耐水性が低下しないようにするためには、該酸価が300以下、好ましくは250以下であることが望ましい。

【0012】

前記熱可塑性樹脂の代表例としては、たとえばポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、アセタール樹脂など酢酸ビニル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂などの含ハロゲン系樹脂；ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミドなどのアクリル系樹脂；テルペン樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ジエン系重合体（合成ゴム）などがあげられる。

【0013】

これらのなかでも、前記アクリル系樹脂は、耐光性にすぐれ、加工しやすいという点からとくに好ましく、該アクリル系樹脂の具体例としては、たとえばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル（なお、かかるエステルとは、炭素数1～4程度の低級アルキルエステルをいう、以下同様）共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体などの（メタ）アクリル酸系共重合体；スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル-マレイン酸共重合体などのマレイン酸系共重合体；スチレン-アクリル酸エステル-スチレンスルホン酸共重合体、スチレン-メタクリルスルホン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-アリルスルホン酸共重合体などのスチレン系共重合体があげられ、これらは単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

【0014】

本発明に用いられる顔料にはとくに限定がなく、種々の有機顔料および無機顔料を用いることができる。

【0015】

前記顔料の代表例としては、たとえばアゾレーキ、不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料類；フタロシアニン顔料、ペ

リレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンツイミダゾロン顔料、スレン顔料などの多環式顔料類などの各種有機顔料や、酸化チタン、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロムなどの酸化物などの各種無機顔料や、カーボンブラック、蛍光顔料、真珠光沢顔料などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0016】

前記有機顔料の具体例としては、たとえばピグメント・イエロー1 (C. I. 11680)、ピグメント・イエロー3 (C. I. 11710)、ピグメント・イエロー14 (C. I. 21095)、ピグメント・イエロー42 (C. I. 77492)、ピグメント・イエロー74 (C. I. 11741)、ピグメント・イエロー83 (C. I. 21108)、ピグメント・イエロー106、ピグメント・イエロー108、(C. I. 68240)、ピグメント・イエロー117、ピグメント・イエロー126、ピグメント・イエロー139、ピグメント・イエロー185、ピグメント・オレンジ5 (C. I. 12075)、ピグメント・オレンジ67、ピグメント・レッド3 (C. I. 12120)、ピグメント・レッド22 (C. I. 12315)、ピグメント・レッド48:1 (C. I. 15865:1)、ピグメント・レッド48:4 (C. I. 15865:4)、ピグメント・レッド101 (C. I. 77491)、ピグメント・レッド112 (C. I. 12370)、ピグメント・レッド123 (C. I. 71145)、ピグメント・レッド169 (C. I. 45160:2)、ピグメント・バイオレット23 (C. I. 51319)、ピグメント・バイオレット27 (C. I. 42555:3)、ピグメント・ブルー1 (C. I. 42595:2)、ピグメント・ブルー15:1 (C. I. 74160)、ピグメント・ブルー15:3 (C. I. 74160)、ピグメント・ブルー15:6 (C. I. 74160)、ピグメント・ブルー61 (C. I. 42765:1)、ピグメント・グリーン7 (C. I. 74260)、ピグメント・グリーン36 (C. I. 74265)などがあげられる。

【0017】

また、前記無機顔料の具体例としては、たとえばピグメント・イエロー42 (C. I. 77492)、ピグメント・ホワイト6 (C. I. 77891)、ピグメント・ブルー27 (C. I. 77510)、ピグメント・ブルー29 (C. I. 77007)、ピグメント・ブラック7 (C. I. 77266) などがあげられる。

【0018】

なお、本発明においては、粒子径が小さくなりやすく、比重も小さいことから、安定性の面で有機顔料を用いることが好ましい。また、顔料の形態にはとくに限定がなく、各種表面処理を施した物、粉体、水性ペーストなどのいずれであってもよい。また、顔料の一次粒子径は、分散性を考慮すると、通常0.1 μ m程度以下であることが好ましい。

【0019】

前記顔料と熱可塑性樹脂との割合（顔料／熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））は、顔料分散において最大の効果が発揮されるような、かつ過剰な割に効果がみられず、コスト高とならないような樹脂量という点を考慮すると、10／10以上、好ましくは10／7以上であり、また顔料分散における必要最低限の樹脂量という点を考慮すると、10／1以下、好ましくは10／1.5以下である。

【0020】

本発明の製法においては、第1の工程として、前記顔料と熱可塑性樹脂とを予備分散させ、混合物を調製する。

【0021】

一般に、顔料および分散剤は、溶媒中で予備攪拌したのち、分散処理に供するものである。かかる予備攪拌は、顔料と分散剤との湿潤性を高める効果はあるが、つぎの分散工程にて細かい粒子にするには不十分であり、予備攪拌工程よりも予備分散工程が必要であると考えられる。すなわち、本発明において顔料と熱可塑性樹脂とを予備分散させるのは、顔料と熱可塑性樹脂との混合湿潤効果を発現させる以外に、粗大粒子を効果的に破碎し、つぎの分散工程にて粒子を均一な微粒子にするためである。

【0022】

顔料と熱可塑性樹脂との予備分散は、たとえば間隙剪断型ミキサーにて行なうことができる。

【0023】

前記間隙剪断型ミキサーとは、攪拌羽根間および攪拌羽根と容器との間隙に、より高い剪断を与える構造を有しており、高粘度用に適したものである。かかる間隙剪断型ミキサーの具体例としては、たとえばニーダー、プラネタリアミキサー、バタフライミキサーなどがあげられる。

【0024】

予備分散の温度および時間にはとくに限定がなく、たとえば顔料および熱可塑性樹脂の種類などに応じ、両者が十分に予備分散される温度および時間であればよい。

【0025】

なお、本発明においては、前記のごとき第1の工程である予備分散前にまたは予備分散後ないし後述の第2の工程である混合物の分散機にての処理前までに、熱可塑性樹脂を沸点90℃以下の有機アミンで中和することが好ましい。

【0026】

前記熱可塑性樹脂の有機アミンでの中和は、水系にて行なわれる。かかる中和を行なったばあいには、熱可塑性樹脂の分散性能が飛躍的に向上するという利点がある。また、たとえば該有機アミンが分散後に除去されることを考慮し、蒸留が困難となるおそれをなくすためには、有機アミンとして、その沸点が90℃以下、好ましくは85℃以下のものを用いることが望ましい。

【0027】

本発明に用いられる有機アミンの具体例としては、たとえばアンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルアミンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0028】

前記有機アミンの使用量にはとくに限定がないが、たとえば熱可塑性樹脂の中

和率が100～150%程度となるような量であることが好ましい。また、中和の際の温度および時間にもとくに限定がなく、用いる熱可塑性樹脂および有機アミンの種類などに応じて適宜調整することが好ましい。

【0029】

つぎに、第2の工程として、前記のごとく予備分散してえられた混合物を分散機にて処理し、熱可塑性樹脂で顔料を分散させて分散液を調製する。

【0030】

前記混合物は水系で処理され、該混合物を処理する分散機としては、たとえばメディア媒体型分散機や衝突型分散機があげられる。

【0031】

メディア媒体型分散機とは、ベッセル内で、媒体としてガラス、アルミナ、ジルコニア、スチール、タングステンなどの小径のメディアを高速で運動させ、そのあいだを通過するスラリーをメディア間の剪断力で摩砕させるものをいい、たとえばボールミル、サンドミル、パールミル、アジテータミル、コボールミル、ウルトラビスコミル、スパイクミル、ウルトラファインミルなどがあげられる。

【0032】

衝突型分散機とは、1つの壁面に流体を高速で衝突させるか、流体同士を高速で衝突させて流体中の顔料などを粉砕させるものをいい、たとえばナノマイザー、ホモゲナイザー、マイクロフルイダイザー、アルチマイザーなどがあげられる。

【0033】

また、本発明では、前記以外のロールミル、超音波分散機などの公知の分散機でも同時に分散液をうることができる。

【0034】

分散機による混合物の処理温度および処理時間にはとくに限定がなく、たとえば顔料および熱可塑性樹脂の種類などに応じ、熱可塑性樹脂によって顔料が十分に微分散される温度および時間であればよい。

【0035】

なお、本発明においては、熱可塑性樹脂での顔料の分散時に、必要に応じて、

分散性や顔料の湿潤効果をより向上させるために、熱可塑性樹脂以外の樹脂や界面活性剤などを混合物に添加してもよい。

【0036】

前記熱可塑性樹脂以外の樹脂としては、たとえばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸およびその塩、グアーガム、ゼラチンなどの天然高分子；ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールなどの合成高分子；熱硬化性アクリル樹脂などの水溶性樹脂があげられる。かかる樹脂の添加量は、予備分散後の混合物の1～15重量％程度、なかんづく2～10重量％程度であることが好ましい。

【0037】

前記界面活性剤としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどのアニオン系界面活性剤；たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸モリノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン付加アセチレングリコールなどのノニオン系界面活性剤；たとえば脂肪族アミン塩、脂肪族ホスホニウム塩、脂肪族スルホニウム塩などのカチオン系界面活性剤があげられる。かかる界面活性剤の添加量は、予備分散後の混合物の1～20重量％程度、なかんづく2～15重量％程度であることが好ましい。

【0038】

さらに、分散時に水溶性高沸点有機溶剤を添加することにより、乾燥を防止したり、顔料との湿潤性や保存安定性を向上させることができる。

【0039】

前記水溶性高沸点有機溶剤の具体例としては、たとえばモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール、ポリグリセリン

、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、モノエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。かかる水溶性高沸点有機溶剤の添加量は、予備分散後の混合物の3~30重量%程度、なかんづく5~15重量%であることが好ましい。

【0040】

前記のほかにも、グルコース、ガラクトース、マルチトール、シクロデキストリンなどの糖類；安息香酸メチル、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オンなどの防腐防黴剤；リン酸二水素カリウムなどのpH調整剤；エマルジョン；粘度調整剤；消泡剤などの通常の添加剤を、熱可塑性樹脂での顔料の分散時に混合物に適宜添加してもよい。

【0041】

つぎに、第3の工程として、前記のごとく熱可塑性樹脂で顔料を分散させてえられた分散液のpHを7.5以下、好ましくは7.3以下に調整する。

【0042】

このように分散液のpHを7.5以下に調整するのは、かかるpHが7.5よりも大きいばあいには、後述する熱可塑性樹脂の架橋反応が十分に進行せず、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性などのすぐれた物性を呈する水性顔料分散液をうることができなくなるからである。

【0043】

分散液のpHを7.5以下に調整する方法としては、たとえば前記のごとき沸点90℃以下の有機アミンで熱可塑性樹脂を中和しているばあいには、該有機アミンを除去する方法があげられ、また分散液を酸性物質で処理する方法も考えられる。

【0044】

有機アミンの除去は、たとえばエバポレータなどの器械にて行なうことができ、このようにして中和の際の過剰な有機アミンを除去すると、熱可塑性樹脂の架橋

反応が阻害されるのを防ぐことができる。

【0045】

また前記酸性物質としては、たとえば塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、酢酸、酪酸、乳酸、リンゴ酸などの低級有機酸；高級脂肪酸、ベンゼンスルホン酸、高級アルコール硫酸エステル、高級アルキルジカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エーテル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸などのエーテル系またはエステル系有機化合物などがあげられ、これらのなかから、たとえば熱可塑性樹脂の種類などに応じ、適宜選択して用いることができる。かかる酸性物質の添加量にはとくに限定がなく、分散液のpHが7.5以下となるように適宜調整すればよい。

【0046】

つぎに、第4の工程として、前記のごとくそのpHが7.5以下となった分散液中の熱可塑性樹脂を架橋させ、架橋熱可塑性樹脂を顔料に強固に吸着させる。

【0047】

本発明において、かかる熱可塑性樹脂の架橋工程は、該熱可塑性樹脂で顔料を分散させた後に行なわれるので、従来のようにあらかじめ架橋させた樹脂で顔料を分散させたばあいと異なり、分散効果が高く、粒子径が小さい経時安定性にすぐれた水性顔料分散液がえられる。

【0048】

熱可塑性樹脂を架橋させるには、通常架橋剤が用いられるが、分散液が水性であることから、使いやすさの点で水溶性の架橋剤を用いることが好ましい。とくに、架橋の反応点がカルボキシル基であり、低温で架橋可能なものが好ましく、このような架橋剤の代表例としては、たとえばポリカルボジイミド系水溶性ポリマー、オキサゾリン系水溶性ポリマー、ポリエチレンイミン系水溶性ポリマーなどがあげられる。

【0049】

前記架橋剤と熱可塑性樹脂との割合（架橋剤／熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））は、十分に架橋反応を進行させるためには、1／100以上、好ましくは2／100以上であることが望ましく、また架橋効果の向上が望めないうえ、過

剰の架橋剤によって水性顔料分散液の品質が低下するおそれをなくするためには、50/100以下、好ましくは45/100以下であることが望ましい。

【0050】

熱可塑性樹脂を架橋させる際の温度および時間にはとくに限定がなく、たとえば熱可塑性樹脂および架橋剤の種類などに応じ、適宜調整すればよい。なお、分散液中の熱可塑性樹脂の架橋率は、水系での添加剤などによる影響を受けるが、樹脂中のカルボキシル基と等モルで反応するという点を考慮すると、20～100%程度であることが好ましい。

【0051】

かくして熱可塑性樹脂を架橋させ、架橋熱可塑性樹脂を強固に顔料に吸着させることにより、これらの分散液がえられる。

【0052】

つぎに、第5の工程として、前記のごとく顔料および該顔料に強固に吸着している架橋熱可塑性樹脂を含む分散液のpHをアルカリ側に調整し、本発明の水性顔料分散液を調製する。

【0053】

このように分散液のpHをアルカリ側に調整するのは、えられる水性顔料分散液の経時安定性を向上させるためである。

【0054】

分散液のpHをアルカリ側に調整する際には、たとえばアルカリ剤などを用いることができる。かかるアルカリ剤としては、とくに限定はないが、たとえばアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N，N-ジメチル-エタノールアミン、N，N-ジエチル-エタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチル-ジエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、モルホリンなどの有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属塩などが有用である。

【0055】

前記アルカリ剤の量にもとくに限定がないが、えられる水性顔料分散液のpHがたとえば8以上、好ましくは8.5～10程度のアルカリ側に調整されるように、分散液の0.1～0.5重量%程度であることが好ましい。

【0056】

また、分散液のpHをアルカリ側に調整する際の温度および時間にはとくに限定がなく、たとえば分散液に含まれる顔料および架橋熱可塑性樹脂や、アルカリ剤の種類などに応じて適宜調整すればよい。

【0057】

かくしてえられる水性顔料分散液にさらに遠心分離やフィルター処理を施し、粗大粒子を除去することによって、より一層その品質を向上させることができる。

【0058】

本発明の水性顔料分散液は、すぐれた経時安定性が発現されることを考慮すると、分散した顔料の平均粒子径が200nm以下、好ましくは170nm以下であることが望ましい。

【0059】

また、沈降が発生しにくく、やはりすぐれた経時安定性が発現されることを考慮すると、本発明の水性顔料分散液は、その遠心処理前の吸光度と8000回転／5分および10000Gの条件での遠心処理後の上澄液の吸光度とから、式（I）：

【0060】

【数2】

$$\text{沈降度合} = \frac{\text{遠心処理後の上澄液の吸光度}}{\text{遠心処理前の吸光度}} \times 100 \quad (I)$$

【0061】

（式中、吸光度は顔料分量1gにイオン交換水5リットルの割合で希釈した希釈液のトップピーク測定値を示す）に基づいて求めた沈降度合が100以下、好ま

しくは 80 以下であることが望ましい。

【0062】

なお、本発明の水性顔料分散液の固形分濃度は、通常 5～40 重量%程度であればよい。

【0063】

このように、本発明の製法によれば、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定性にもすぐれた水性顔料分散液を、容易に製造することができる。

【0064】

本発明の水性顔料分散液は、前記のごときすぐれた物性を兼備するので、たとえば塗料、紙コーティング、捺染、筆記具用インキ、印刷インキ、カラーフィルタなどに好適に使用することができる。

【0065】

【実施例】

つぎに、本発明の水性顔料分散液およびその製法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0066】

実施例 1

(予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、ニーダーにて室温で 1 時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

【0067】

成 分	量 (部 (重量部、以下同様))
黄顔料	65
(ピグメント・イエロー 14 (C. I. 21095))	
スチレン-アクリル酸共重合体	30
(スチレン/アクリル酸 (重量比) = 88/12、 酸価 94、数平均分子量 12000)	
エチレングリコール	5

【0068】

ついで、この混合物に25%アンモニア水5部およびイオン交換水370部を添加し、80℃で3時間攪拌してスチレン-アクリル酸共重合体を中和溶解させた（中和率約150%）。

【0069】

（分散工程～pH7.5以下調整工程）

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、0.7mm径ガラスビーズを80%充填したサンドミルにて3パス処理を行ない、スチレン-アクリル酸共重合体で黄顔料を微分散させて分散液を調製した。

【0070】

ついで、この分散液中のアンモニアの一部をエバポレータにて除去し、分散液のpHを7.0に調整した。

【0071】

（架橋処理工程）

前記pH7.0の分散液に30%水溶性カルボジイミド樹脂（カルボジイミド当量300）5部を添加し、90℃で5時間攪拌して分散液中のスチレン-アクリル酸共重合体を架橋させ、架橋スチレン-アクリル酸共重合体を黄顔料に強固に吸着させた。

【0072】

（pH調整工程）

前記黄顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン-アクリル酸共重合体を含む分散液に、トリエタノールアミンを0.3重量%の割合で添加し、分散液のpHを8.7に調整した。

【0073】

さらに、この分散液を25000Gで5分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固形分濃度が20重量%となるようにして黄色水性顔料分散液をえた。

【0074】

えられた黄色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は130nmであり、前記式（I）に基づいて求めた沈降度合は30であった。

【0075】

つぎに、前記黄色水性顔料分散液 105 部にジエチレングリコール 35 部およびイオン交換水 110 部を混合攪拌し、黄色の筆記具用水性インキをえた。この水性インキを用いて筆記試験を行なったところ、ペン先からの流出性およびドライアップ性にすぐれたものであった。また描画試験を行なったところ、筆記 500 m でかすれはなかった。

【0076】

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表 1 に示す。

【0077】

(イ) 耐光性試験

水性顔料分散液をケント紙にバーコータ # 10 で塗工し、120℃で10分間乾燥させたものを試験片とした。

【0078】

カーボンアークフェードメータにて試験片に300時間紫外線照射を行ない、色相変化の度合いをCCM (ACS-2018 Model 55SX、ACS 社製) を用いて色差 (ΔE) を測定することによって調べた。

【0079】

なお、この色差が 3.0 未満であるばあい耐光性にすぐれることを示す。

【0080】

(ロ) 耐水性試験

前記 (イ) 耐光性試験で作成したのと同じ試験片を用い、これを水中に1分間浸漬させて顔料の溶出の有無を確認した。

【0081】

表 1 中、溶出がまったくないばあいを○、溶出がわずかでもあるばあいを×とした。

【0082】

(ハ) 耐アルカリ性試験

前記 (イ) 耐光性試験で作成したのと同じ試験片を用い、これを 1% 水酸化

ナトリウム溶液中に1分間浸漬させて顔料の溶出の有無を確認した。

【0083】

表1中、溶出がまったくないばあいを○、溶出がわずかでもあるばあいを×とした。

【0084】

(二) 耐溶剤性試験

前記(イ)耐光性試験で作成したものと同一試験片を用い、これを10%メチルエチルケトン溶液中に1分間浸漬させて顔料の溶出の有無を確認した。

【0085】

表1中、溶出がまったくないばあいを○、溶出がわずかでもあるばあいを×とした。

【0086】

(ホ) 経時安定性試験

水性顔料分散液を20℃の恒温室内に1カ月間静置したのち、顔料の分離、水浮きおよび沈降の有無を確認した。顔料の分離、水浮きまたは沈降が少しでも生じた状態を異常と評価した。

【0087】

表1中、異常なしのばあいを○、異常ありのばあいを×とした。

【0088】

比較例1

実施例1において、スチレン-アクリル酸共重合体のかわりにカルボキシル基を含まない水溶性エポキシ樹脂を用いて架橋処理工程を行わずに、pH7.0の分散液にトリエタノールアミンを添加したほかは実施例1と同様にして黄色水性顔料分散液をえた。

【0089】

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0090】

実施例2

(予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、ニーダーにて室温で1時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

【0091】

成 分	量 (部)
赤顔料	70
(ピグメント・レッド22 (C. I. 12315))	
スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体	28
(スチレン/ α -メチルスチレン/アクリル酸 (重量比) = 40/30/30、酸価234、数平均分子量9000)	
グリセリン	2

【0092】

ついで、この混合物にトリエチルアミン12部およびイオン交換水345部を添加し、70℃で3時間攪拌してスチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体を中和溶解させた (中和率約100%)。

【0093】

(分散工程～pH7.5以下調整工程)

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、0.5mm径ジルコニアビーズを80%充填したサンドミルにて3パス処理を行ない、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体で赤顔料を微分散させて分散液を調製した。

【0094】

ついで、この分散液中のトリエチルアミンの一部をエバポレータにて除去し、分散液のpHを6.5に調整した。

【0095】

(架橋処理工程)

前記pH6.5の分散液に30%水溶性カルボジイミド樹脂 (カルボジイミド当量300) 5部を添加し、80℃で7時間攪拌して分散液中のスチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体を架橋させ、架橋スチレン- α -メチルス

チレン-アクリル酸共重合体を赤顔料に強固に吸着させた。

【0096】

(pH調整工程)

前記赤顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体を含む分散液に、アンモニア水を0.5重量%の割合で添加し、分散液のpHを9.2に調整した。

【0097】

さらに、この分散液を25000Gで5分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固形分濃度が20重量%となるようにして赤色水性顔料分散液をえた。

【0098】

えられた赤色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は163nmであり、前記式(I)に基づいて求めた沈降度合は55であった。

【0099】

つぎに、前記赤色水性顔料分散液10部に捺染糊(ミネラルターペン乳化物)80部および固着剤(アクリルエマルジョン)10部を混合攪拌し、これをシルクスクリーン法で印捺したところ、顔料がスクリーンに目づまりすることはなかった。

【0100】

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0101】

比較例2

実施例2において、pH7.5以下調整工程を行わずに、サンドミルにて3パス処理を行なってえられた分散液に直接カルボジイミド樹脂を添加したほかは実施例2と同様にして赤色水性顔料分散液をえた。

【0102】

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0103】

実施例 3

(予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、バタフライミキサーにて室温で5時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

【0104】

成 分	量 (部)
青顔料	40.0
(ピグメント・ブルー 15 : 1 (C. I. 74160))	
スチレン-マレイン酸共重合体	7.0
(スチレン/マレイン酸 (重量比) = 60/40、 酸価 190、数平均分子量 3000)	
エチレングリコール	5.0
ジエチルアミン	2.5
イオン交換水	45.5

【0105】

ついで、この混合物にイオン交換水 150 部を添加し、30 分間攪拌してスチレン-マレイン酸共重合体を中和溶解させた (中和率約 120%)。

【0106】

(分散工程～pH 7.5 以下調整工程)

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、1.0 mm 径ガラスビーズを 80% 充填したサンドミルにて 5 パス処理を行ない、スチレン-マレイン酸共重合体で青顔料を微分散させて分散液を調製した。

【0107】

ついで、この分散液中のモルホリンの一部をエバポレータにて除去し、分散液の pH を 7.2 に調整した。

【0108】

(架橋処理工程)

前記 pH 7.2 の分散液に 35% 水溶性オキサゾリン基含有樹脂 (オキサゾリ

ン当量 200) 5部を添加し、90℃で3.5時間攪拌して分散液中のスチレン-マレイン酸共重合体を架橋させ、架橋スチレン-マレイン酸共重合体を青顔料に強固に吸着させた。

【0109】

(pH調整工程)

前記青顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン-マレイン酸共重合体を含む分散液に、N-メチル-ジエタノールアミンを0.3重量%の割合で添加し、分散液のpHを9.5に調整した。

【0110】

さらに、この分散液を25000Gで5分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固形分濃度が20重量%となるようにして青色水性顔料分散液をえた。

【0111】

えられた青色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は138nmであり、前記式(I)に基づいて求めた沈降度合は43であった。

【0112】

つぎに、前記青色水性顔料分散液20部に常乾型アクリル樹脂(固形分45重量%)15部およびイオン交換水150部を混合攪拌し、青色の水性塗料をえた。この水性塗料をスレート板に塗布したのち、120℃で10分間乾燥させて塗膜を形成させた。この塗膜はメクレやハガレがなく、高い発色性を有し、表面光沢にすぐれたものであった。

【0113】

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0114】

比較例3

実施例3において、バタフライミキサーでの予備分散工程を行わずに、各成分を混合して混合物としたほかは実施例3と同様にして青色水性顔料分散液をえた。

【0115】

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0116】

実施例4

(予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、パタフライミキサーにて室温で4時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

【0117】

成 分	量 (部)
緑顔料	35.0
(ピグメント・グリーン7 (C. I. 74260))	
スチレン-メタクリル酸共重合体	8.5
(スチレン/メタクリル酸 (重量比) = 78/22、 酸価 170、数平均分子量 8500)	
ジエチレングリコール	10.0
イソプロピルアミン	2.0
イオン交換水	43.5

【0118】

ついで、この混合物にイオン交換水 110 部を添加し、30 分間攪拌してスチレン-メタクリル酸共重合体を中和溶解させた (中和率約 130%)。

【0119】

(分散工程～pH 7.5 以下調整工程)

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、0.5 mm 径ジルコニアビーズを 80% 充填したサンドミルにて 3 パス処理を行ない、スチレン-メタクリル酸共重合体で緑顔料を微分散させて分散液を調製した。

【0120】

ついで、この分散液中のイソプロピルアミンの一部をエバポレータにて除去し、分散液の pH を 7.0 に調整した。

【0121】

(架橋処理工程)

前記pH7.0の分散液に35%水溶性オキサゾリン基含有樹脂(オキサゾリン当量200)5部を添加し、85℃で8時間攪拌して分散液中のスチレン-メタクリル酸共重合体を架橋させ、架橋スチレン-メタクリル酸共重合体を緑顔料に強固に吸着させた。

【0122】

(pH調整工程)

前記緑顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン-メタクリル酸共重合体を含む分散液に、トリエタノールアミンを0.3重量%の割合で添加し、分散液のpHを9.1に調整した。

【0123】

さらに、この分散液を25000Gで5分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固形分濃度が20重量%となるようにして緑色水性顔料分散液をえた。

【0124】

えられた緑色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は117nmであり、前記式(I)に基づいて求めた沈降度合は37であった。

【0125】

つぎに、前記緑色水性顔料分散液20部に5%ゼラチン水溶液75部、光重合性不飽和アクリル樹脂5部、光重合開始剤アセトフェノン0.2部およびイオン交換水40部を混合攪拌し、これをガラス基板にスピンコートにて塗布して乾燥させ、塗膜を形成させた。ついで、この乾燥塗膜を露光現象したのちベーキングし、カラーフィルタをえた。このカラーフィルタは鮮明で透明性にすぐれたものであった。

【0126】

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0127】

比較例4

実施例 4 において、pH 調整工程を行わずに、緑顔料およびこれに吸着している架橋スチレン-メタクリル酸共重合体を含む pH 7.0 の分散液を直接遠心分離したほかは実施例 4 と同様にして緑色水性顔料分散液をえた。

【0128】

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

【0129】

【表 1】

表 1

実施例 番号	水 性 顔 料 分 散 液 の 物 性				
	耐光性 (色差 (ΔE))	耐水性	耐アルカリ性	耐溶剤性	経時安定性
1	1.9	○	○	○	○
2	2.2	○	○	○	○
3	0.5	○	○	○	○
4	0.3	○	○	○	○
比較例 1	3.5	×	×	×	○
2	2.4	○	×	×	○
3	0.6	○	○	○	×
4	0.3	○	○	○	×

【0130】

表 1 に示された結果から、実施例 1～4 の本発明の製法に基づいてえられた水性顔料分散液は、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも同時に経時安定性にもすぐれたものであることがわかる。

【0131】

これに対し、比較例 1～4 のように本発明の製法の工程のいずれかを行わずにえられた水性顔料分散液は、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性の少なくともいずれか 1 つに劣り、すぐれた物性を兼備するものではないことがわかる。

【0132】

【発明の効果】

本発明の製法によれば、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定性にもすぐれた水性顔料分散液を、容易に製造することができる。

【0133】

本発明の水溶性顔料分散液は、前記のごときすぐれた物性を兼備したものであるので、たとえば塗料、紙コーティング、捺染、筆記具用インキ、印刷インキ、カラーフィルタなどに好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも同時に経時安定性にもすぐれた水性顔料分散液およびその容易な製法を提供すること

【解決手段】 水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させてなる分散液であって、顔料とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（顔料／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が 10／10～10／1 であり、顔料を分散させたのちにカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が架橋し、架橋カルボキシル基含有熱可塑性樹脂が顔料に強固に吸着してなる水性顔料分散液、およびその製法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 591064508

【住所又は居所】 兵庫県姫路市御国野町国分寺 138-1

【氏名又は名称】 御国色素株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100065226

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町 2 丁目 2 番 22 号 NSビル
朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町 2-2-22 NSビル 7
階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 佐木 啓二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591064508]

1. 変更年月日 1991年 4月 1日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1

氏 名 御国色素株式会社

